

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-093999

(43)Date of publication of application : 02.04.2003

(51)Int.Cl.

B09B 3/00
 A62D 3/00
 B01J 19/12
 B09B 5/00
 B09C 1/02
 B09C 1/04
 B09C 1/08
 C02F 1/32
 C02F 1/72
 C07B 37/06
 // C07D319/24

(21)Application number : 2001-290322

(71)Applicant : MIYAMA KK

(22)Date of filing : 25.09.2001

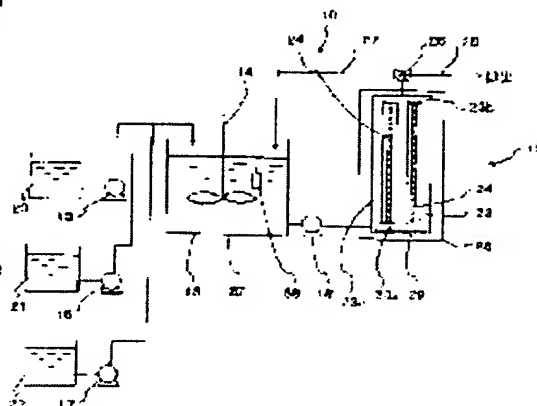
(72)Inventor : KUSHIMOTO MASAO
 MAMIZU MASAKI
 YASUI KOHEI

(54) METHOD AND APPARATUS FOR TREATING SOLID CONTAINING DIOXINS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and an apparatus for treating a solid containing dioxins and waste water containing such a solid so that the solid and the waste water are made harmless at high removal rate in a short time.

SOLUTION: The solid containing dioxins and the waste water containing the solid are formed into slurry 37, which is then made harmless by such a decomposition reaction method that the salt of an oxyacid is added to the slurry 37, the salt-added slurry is kept in an alkaline state and then kept in an acid state and the slurry of the acid state is irradiated with ultraviolet rays while being agitated by an ultrasonic oscillator 29.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-93999

(P2003-93999A)

(43) 公開日 平成15年4月2日(2003.4.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
B 0 9 B 3/00	Z A B	A 6 2 D 3/00	2 E 1 9 1
A 6 2 D 3/00		B 0 1 J 19/12	C 4 D 0 0 4
B 0 1 J 19/12		C 0 2 F 1/32	4 D 0 3 7
B 0 9 B 5/00		1/72	Z 4 D 0 5 0
		C 0 7 B 37/06	4 G 0 7 5

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-290322(P2001-290322)

(22) 出願日 平成13年9月25日(2001.9.25)

(71) 出願人 391007828

ミヤマ株式会社

長野県長野市丹波島1丁目1番12号

(72) 発明者 久志本 真夫

長野県長野市丹波島1丁目1番12号 ミヤマ株式会社内

(72) 発明者 真水 正樹

新潟県西蒲原郡分水町大字横田2791 ミヤマ株式会社分社工場内

(74) 代理人 100077621

弁理士 綿貫 隆夫 (外1名)

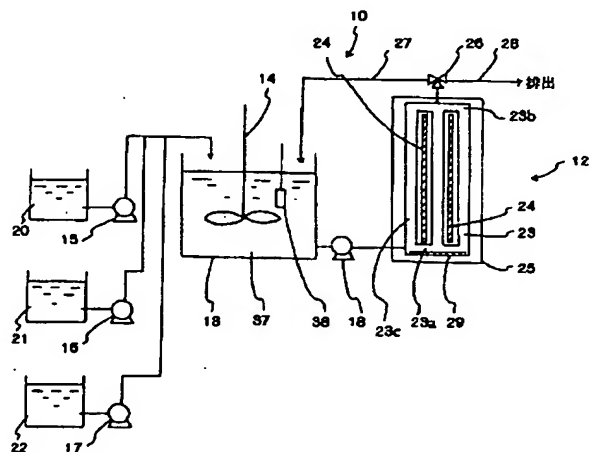
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイオキシン類含有固形部の処理方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】 ダイオキシン類含有固形物ならびにこれを含む汚水を、短時間に高い除去率で無害化することのできる処理方法及びその装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 ダイオキシン類含有固形物、及びこれら固形物を含む汚水をスラリー37にし、分解反応させる。分解反応の方法としては、スラリー37に酸素酸塩を加え、スラリー37をアルカリ性に保持しつつ、ついで酸性に保持して超音波発振器29によって攪拌しながら紫外線を照射することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固形物中に含有されるダイオキシン類を分解して無害化する際に、

前記ダイオキシン類を含有する固形物と水とから成るスラリーに、酸素酸塩を添加すると共に、アルカリ性または酸性に保持した前記スラリーに攪拌を施しつつ、含有ダイオキシン類を分解し得る波長の紫外線を前記スラリーに照射することを特徴とするダイオキシン類含有固形部の処理方法。

【請求項2】 前記固形物に含有されるダイオキシン類が、主としてポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシンからなり、塩素数が7個以上のポリクロロジベンゾフランの含有量が、塩素数が8個のポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシンの含有量の1/10以下であるとき、前記スラリーをアルカリ性とすることを特徴とする請求項1記載のダイオキシン類含有固形部の処理方法。

【請求項3】 前記固形物に含有されるダイオキシン類が、主としてポリクロロジベンゾフランからなり、塩素数が8個のポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシンの含有量が、塩素数が7個以上のポリクロロジベンゾフランの含有量の1/2以下であるとき、前記スラリーを酸性とすることを特徴とする請求項1記載のダイオキシン類含有固形部の処理方法。

【請求項4】 固形物中に含有されるダイオキシン類を分解して無害化する際に、前記ダイオキシン類を含有する固形物と水とから成り、酸素酸塩が添加されたスラリーを、アルカリ性に保持すると共に、攪拌を施しつつ、含有ダイオキシン類を分解し得る波長の紫外線を前記スラリーに照射し、次いで、前記紫外線照射を施して得た紫外線照射スラリーを酸性に保持すると共に、前記紫外線照射スラリーに攪拌を施しつつ、残存ダイオキシン類を分解し得る波長の紫外線を前記紫外線照射スラリーに照射することを特徴とするダイオキシン類含有固形部の処理方法。

【請求項5】 固形物中に含有されるダイオキシン類を分解して無害化する際に、前記ダイオキシン類を含有する固形物と水とから成り、酸素酸塩が添加されたスラリーを、酸性に保持すると共に、攪拌を施しつつ、含有ダイオキシン類を分解し得る波長の紫外線を前記スラリーに照射し、次いで、前記紫外線照射を施して得た紫外線照射スラリーをアルカリ性に保持すると共に、前記紫外線照射スラリーに攪拌を施しつつ、残存ダイオキシン類を分解し得る波長の紫外線を前記紫外線照射スラリーに照射することを特徴とするダイオキシン類含有固形部の処理方法。

【請求項6】 酸素酸塩として、金属酸素酸塩を用いる請求項1～5のいずれか一項記載のダイオキシン類含有固形部の処理方法。

【請求項7】 酸素酸塩として、過硫酸塩を用いる請求項1～5のいずれか一項記載のダイオキシン類含有固形

部の処理方法。

【請求項8】 照射する紫外線として、波長が300～587nmの紫外線を用いる請求項1～7のいずれか一項記載のダイオキシン類含有固形部の処理方法。

【請求項9】 紫外線を照射する際にスラリーを攪拌する攪拌手段として超音波を用いる請求項1～8のいずれか一項記載のダイオキシン類含有固形部の処理方法。

【請求項10】 固形物中に含有されるダイオキシン類を分解して無害化するダイオキシン類含有固形部の処理装置であって、

前記ダイオキシン類を含有する固形物と水とから成るスラリーを貯留し、該スラリーを攪拌する攪拌機を有した調整槽と、

該調整槽に貯留されたスラリーに、酸素酸塩を投入する投入手段と、

前記調整槽に貯留されたスラリーをアルカリ性または酸性に保持するpH保持手段と、

pH調整されたスラリーに含有されているダイオキシン類を分解する波長の紫外線を照射する紫外線照射手段と前記pH調整されたスラリーを攪拌する攪拌手段が設けられた紫外線照射槽と、

スラリーを前記調整槽と前記紫外線照射槽とで循環させる循環手段とを具備することを特徴とするダイオキシン類含有固形部の処理装置。

【請求項11】 前記紫外線照射手段として波長が300～587nmの紫外線ランプを用いる請求項10記載のダイオキシン類含有固形部の処理装置。

【請求項12】 前記攪拌手段として、超音波を用いる請求項10または11記載のダイオキシン類含有固形部の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はダイオキシン類含有固形部の処理方法及びその装置に関し、詳しくはダイオキシン類に汚染されている焼却炉の煤塵や飛灰、土壌、及び焼却炉の洗煙廃水等の処理方法及びその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】工場やゴミ焼却場等に設置されている焼却炉で発生する煤煙、飛灰等は、焼却炉からの煙道ガスに伴って排出される。このような煤煙や飛灰中には、有害なダイオキシン類が含有されているため、現在では煙道ガス中からバグフィルターや電気集塵機等の捕集装置を用いて煤煙や飛灰等を分離したり、スクラバー装置によって洗煙排水として除去することが行なわれている。一方、これらの捕集装置で捕集された煤煙や飛灰等は、粉体状態或いは捕集水中に懸濁された状態で排出されるが、捕集された粉体等の固形物や捕集水中に懸濁された粉体等の固形物は、有害なダイオキシン類等が含有されているため、そのままの状態で廃棄することはでき

ない。このため、固形物に含有されているダイオキシン類を無害化する処理が施されている。例えば、捕集水等の煤煙や飛灰等の固形物が懸濁されたスラリーに対しては、凝集沈殿させた後、残存するコロイド状固形物を活性炭に吸着させる方法がある。また、煤煙や飛灰等の粉体から成る固形物に対しては、ダイオキシン類を揮発温度以上に加熱して発生したガスを吸着除去する方法や、900～1300℃で燃焼させる再燃焼法等もある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、活性炭に吸着させる方法や揮散させる方法においては、ダイオキシン類が吸着した処理後の活性炭や吸着させた吸着材の処理方法が極めて困難である。さらに、再燃焼法については炉内に依然としてダイオキシン類が残存しているおそれがある。従って、いずれもダイオキシン類が完全に分解されて無害化されておらず、最終的処理方法とは言えない状況である。また、ダイオキシン類を含有した液に対しては、オゾンを高濃度に溶解させて紫外線を照射する方法もあるが、オゾンの水に対する溶解度が低く、特殊な高濃度のオゾン発生器が必要となり、高価な装置とな

って導入費用が高い。

【0004】このように、現状においては、廃水中に懸濁されたダイオキシン類含有固形物を含めて、ダイオキシン類含有固形物の多くは無害化することが出来ず、別に集めて保管するしかない状態である。

【0005】本発明はこれら課題を解決すべくなされたものであり、ダイオキシン類含有固形物及びこれを含む汚水を、短時間に高い除去率で無害化することのできるダイオキシン類含有固形物の処理方法及びその装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決すべく検討を重ねた結果、ダイオキシン類に汚染されている固形物を懸濁しているスラリーに、酸素酸塩を添加し、酸性又はアルカリ性の下で攪拌をしながら紫外線を照射することにより分解反応させて、固形物に含有されているダイオキシン類を効率良く無毒化することができることを確認した。また、ダイオキシン類とはポリクロロジベンゾーパラジオキシン、ポリクロロジベンゾフラン及びコブラナーポリクロロビフェニル（コブラナーPCB）等の毒性の高い有機塩素化合物の総称として用いているが、これら3つの化学物質それぞれに対する最適な分解除去条件は異なるものである。従って処理対象となる固形物の内容に合わせた最適な分解除去条件下で処理することによって、ダイオキシン類の分解除去が短時間、かつ高い除去率で達成できることを見出し本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、固形物中に含有されるダイオキシン類を分解して無害化する際に、前記ダイオキシン類を含有する固形物と水とから成るスラリー

に、酸素酸塩を添加すると共に、アルカリ性または酸性に保持した前記スラリーに攪拌を施しつつ、含有ダイオキシン類を分解し得る波長の紫外線を前記スラリーに照射することを特徴とする。これによりダイオキシン類を高い除去率で分解除去することができる。また、上記処理方法は、前記固形物に含有されるダイオキシン類が、主としてポリクロロジベンゾーパラジオキシンからなり、塩素数が7個以上のポリクロロジベンゾフランの含有量が、塩素数が8個のポリクロロジベンゾーパラジオキシンの含有量の1/10以下であるとき、前記スラリーをアルカリ性とするダイオキシン類を高い除去率で分解除去することができる。

【0008】また、本発明は、前記固形物に含有されるダイオキシン類が、主としてポリクロロジベンゾフランからなり、塩素数が8個のポリクロロジベンゾーパラジオキシンの含有量が、塩素数が7個以上のポリクロロジベンゾフランの含有量の1/2以下であるとき、前記スラリーを酸性とするとダイオキシン類を高い除去率で分解除去することができる。このようにダイオキシン類の含有量に注目して限定したのは、ポリクロロジベンゾーパラジオキシンとポリクロロジベンゾフランの最適な分解条件が異なることと、特に他と比較して7塩素体ジベンゾフランの分解反応が成され難く、毒性も8塩素体ジベンゾーパラジオキシンの毒性よりも100倍ほど高いからである。

【0009】また、固形物中に含有されるダイオキシン類を分解して無害化する際に、前記ダイオキシン類を含有する固形物と水とから成り、酸素酸塩が添加されたスラリーを、アルカリ性に保持すると共に、攪拌を施しつつ、含有ダイオキシン類を分解し得る波長の紫外線を前記スラリーに照射し、次いで、前記紫外線照射を施して得た紫外線照射スラリーを酸性に保持すると共に、前記紫外線照射スラリーに攪拌を施しつつ、残存ダイオキシン類を分解し得る波長の紫外線を前記紫外線照射スラリーに照射することを特徴とする。

【0010】また、固形物中に含有されるダイオキシン類を分解して無害化する際に、前記ダイオキシン類を含有する固形物と水とから成り、酸素酸塩が添加されたスラリーを、酸性に保持すると共に、攪拌を施しつつ、含有ダイオキシン類を分解し得る波長の紫外線を前記スラリーに照射し、次いで、前記紫外線照射を施して得た紫外線照射スラリーをアルカリ性に保持すると共に、前記紫外線照射スラリーに攪拌を施しつつ、残存ダイオキシン類を分解し得る波長の紫外線を前記紫外線照射スラリーに照射することを特徴とする。これら処理方法により、ポリクロロジベンゾーパラジオキシン、ポリクロロジベンゾフランはもちろんのことコブラナーPCBをも高い除去率で分解除去することができる。

【0011】また、酸素酸塩としては、金属酸素酸塩、過硫酸塩等が好適であり、さらに照射する光の波長は3

10

20

30

40

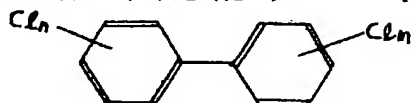
50

00～587nmでも処理できる特徴がある。また、スラリーの攪拌には超音波が好適に使用される。

【0012】さらに、処理装置としては、前記ダイオキシン類を含有する固形物と水とから成るスラリーを貯留し、該スラリーを攪拌する攪拌機を有した調整槽と、該調整槽に貯留されたスラリーに、酸素酸塩を投入する投入手段と、前記調整槽に貯留されたスラリーをアルカリ性または酸性に保持するpH保持手段と、pH調整されたスラリーに含有されているダイオキシン類を分解する波長の紫外線を照射する紫外線照射手段と前記pH調整されたスラリーを攪拌する攪拌手段が設けられた紫外線照射槽と、スラリーを前記調整槽と前記紫外線照射槽とで循環させる循環手段とを具備することを特徴とする。これにより効率良く処理可能な処理装置を提供することができる。また、紫外線照射手段としては、波長が300～587nmの紫外線ランプが使用でき、攪拌手段としては、超音波を用いるとよい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明に係る処理方法と装置の対象物は、ダイオキシン類を含有する固形物、及びこれら固形物を含む汚水であり、具体的にはダイオキシン類に汚染されている土壌、焼却炉の煤塵や飛灰、洗煙廃水等である。さらに、ダイオキシン類とは、下記【化1】に*



n及びmは整数で且つ $4 \leq n+m \leq 7$ の関係を満足し、

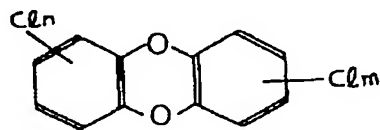
オルト位置(2, 2', 6, 6'の位置)に0～2個の塩素を有する。

【0014】最初に処理方法について述べる。まず、ダイオキシン類を含む焼却灰や煤塵、土壌などの固形物を水に添加して(あるいは洗煙廃水等、廃水の場合はそのままの状態でも可能。)スラリーにする。スラリーにすることで処理に使用する紫外線照射手段が、固形物の粉塵によって使用不能になることを防止することができる。さらに固形物を液中で分散させることにより、固形物の内部にわたってダイオキシン類分解反応を均一に行うことが可能となって、無害化が高い率で行なわれ得るものである。従って処理の前段階として固形物の凝集力を弱めてより細かく分散されるよう、洗剤等の界面活性剤を添加したり、塩酸によって酸洗浄することもある。また、固形物に特に大きな小石等が存在する場合は、篩、遠心分離機等を利用して予め除去するとよい。

【0015】さらに、スラリーとしては、含有固形物が5%程度の懸濁液とするとより効果的である。含有固形物が少なければダイオキシン類の除去には有利であるが、処理対象であるスラリー量が増え、装置が大型化してしまう。反対に含有固形物が多い場合は紫外線が充分

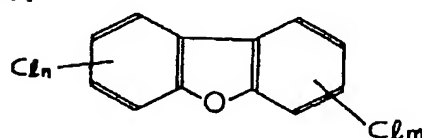
*示すポリクロロジベンゾ-パラジオキシン、【化2】に示すポリクロロジベンゾフラン及び【化3】に示すコプラナーポリクロロビフェニル(コプラナーPCB)等の毒性の高い有機塩素化合物の総称として用いている。

【化1】



n及びmは1～4の整数であり、
 $4 \leq n+m \leq 8$ の関係を満足する。

【化2】



n及びmは1～4の整数であり、
 $4 \leq n+m \leq 8$ の関係を満足する。

【化3】

に透過されず、一部のスラリーのみの分解反応となつて、処理効率が極端に下がってしまうからである。

【0016】これらダイオキシン類を含有する固形物を含むスラリーは、後述する薬液を添加されて、攪拌手段によって攪拌されながら紫外線照射されて無害化される。攪拌することで、スラリー中の固形物がさらに細かく分散され、紫外線を効果的に均一に照射することができ、ダイオキシン類の高い分解除去率が実現可能となる。このとき攪拌手段としては、攪拌機を用いてもよいが、超音波振動を用いるとスラリーの攪拌が流路内の隅々にわたって可能となるうえに、攪拌するための複雑な形状の羽根等が不要となり、沈着しやすいスラリーとの接触面積を少なくすることで、メンテナンスを容易にすることができる。また、本発明は紫外線としては短波長のみに限らず、300～587nmの波長分布を持つ紫外線ランプでも好適に使用できるが、後述する酸素酸塩の量や紫外線の照射時間を変更することによりダイオキシン類の分解除去率を高めることができる。

【0017】次に、添加される薬液と、その反応機構に

ついて述べる。前述のようにダイオキシン類には、ポリクロロジベンゾーパラジオキシン、ポリクロロジベンゾフラン、コブラナーPCB等が含まれ、それぞれに対する最適な分解除去条件が異なっている。

【0018】具体的には、ポリクロロジベンゾーパラジオキシンの最適な分解除去方法は、処理対象であるスラリーに酸素酸塩の溶液を加えた後、アルカリ性に保持しつつ紫外線を照射する方法である。また、ポリクロロジベンゾフランの場合は処理対象であるスラリーに、酸素酸塩の溶液を加えた後、酸性に保持しながら紫外線を照射する方法が適している。

【0019】これらの反応機構は次のように推察される。まず、紫外線の照射で酸素酸塩として添加した金属酸素酸塩又は過硫酸塩等が分解し、金属酸化物や水酸化物の沈殿とヒドロキシラジカルが生成する。生成した金属酸化物や水酸化物には疎水性のダイオキシン類が吸着する。一方、紫外線と生成した金属酸化物や水酸化物との触媒作用によって水からもヒドロキシラジカルを継続的に生成する。そして、アルカリ雰囲気においてはヒドロキシラジカルによって、金属酸化物や水酸化物に吸着したポリクロロジベンゾーパラジオキシンの脱塩素反応が主として促進される。この際、ポリクロロジベンゾフランの脱塩素反応はポリクロロジベンゾーパラジオキシンの脱塩素反応よりも遅い。反対に、酸性雰囲気においては紫外線の照射でヒドロキシラジカルを生じ、水酸基の付加反応やベンゼン環の開裂、分解反応が起こることで、ポリクロロジベンゾフランの分解反応が主として行なわれる。ここで、過硫酸塩等の酸素酸塩が金属酸素酸塩と同様の働きをしているのは、スラリーに含まれている金属成分が有効に働いているものと推定される。

【0020】このような反応機構からなるので、ポリクロロジベンゾーパラジオキシン、ポリクロロジベンゾフラン等が混在する一般的なスラリーに対しては、次のような処理方法が有効である。すなわち、スラリーに酸素酸塩の溶液を添加した後、スラリーをアルカリ性に保持しつつ第1回目の紫外線照射を行い、次いで酸性に保持しつつ、第2回目の紫外線照射を行うという処理方法である。これとは反対に、スラリーを酸性に保持しながら第1回目の紫外線照射を行い、第2回目の紫外線照射をアルカリ性に保持しながら行っても良い。酸性、アルカリ性の順序は処理効果に差を生じさせないが、酸性処理をアルカリ性処理よりも後にする方が、装置の内壁に付着するスケールや汚れが少なくすむ点で有利である。

【0021】いずれにしてもこれら処理方法は、前述のポリクロロジベンゾーパラジオキシンに対して効果的な処理方法と、ポリクロロジベンゾフランに対して効果的な処理方法を組み合わせた方法となっていて、ポリクロロジベンゾーパラジオキシン、ポリクロロジベンゾフランはもちろんのこと、コブラナーPCBについても分解除去することができる。また、ポリクロロジベンゾ

ーパラジオキシン、或いはポリクロロジベンゾフランの含有量に偏りがあり、どちらかの含有量が極めて少ない場合は、紫外線照射の際の、スラリーのpHを酸性あるいはアルカリ性のどちらか一方の条件のみにして処理を簡便にしても良い。

【0022】このような反応に用いられる薬液について具体例を挙げると、pHを調整するためのアルカリ性溶液としては苛性ソーダが、酸性溶液としては硫酸が好適に使用される。そしてスラリーが保持される所定のpHとしては、アルカリ性ではpH9以上であればよいが、pH9～11の場合はスラリーが接する装置の材質を傷めることがなく特に適している。また、酸性ではpH4以下が適しており、特にpH2～3であれば装置の材質を傷めることがなく好適である。

【0023】また、酸素酸塩のなかでも金属酸素酸塩の具体例としては、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウムがあり、同様にタングステン酸塩、重クロム酸塩、テルル酸塩等を挙げることができる。そして、有害性や、分子量が大きくなると水に対する溶解度が小さくなることを考慮すると、過マンガン酸塩又はモリブデン酸塩が特に好適に使用される。他の酸素酸塩の例としては過硫酸塩、過ヨウ素酸塩、過塩素酸塩等が挙げられ、特に過硫酸塩が好適である。そしてスラリーに含まれている金属成分は、酸素酸塩の効果を増加させることができる。

【0024】また、スラリーの処理にあたっては上記金属酸素酸塩か、他の酸素酸塩のどちらか、あるいはその両方を併用してもよい。さらに、処理対象であるダイオキシン類を含有する焼却灰や煤塵、土壌などの固形物の、あるいは汚水中のこれら固形物のTOC（全有機物量）を予め測定するとよい。これにより検出されたTOCの3～10倍当量の酸素酸塩の溶液を加えると、ダイオキシン類の量を多めに予測して加える薬液の量を決めることができる。

【0025】次に、本発明の好適な実施の形態である2つの処理装置を図1、図3と共に説明する。まず、図1の処理装置10について説明する。この処理装置10は、ダイオキシン類を含有する固形物を含んだスラリーをバッチで処理するバッチ式であって、主要部として調整槽13、pH保持手段、投入手段、紫外線照射槽12を設けている。調整槽13は、その内部に攪拌機14を有してダイオキシン類を含有した固形物を水に攪拌混合し、できたスラリーが貯留可能に設けられている。

【0026】さらに、調整槽13にはpH電極38を設けると共に、アルカリ性溶液槽21、酸性溶液槽22からは、それぞれポンプ16、17によって溶液が調整槽13に送液可能に構成されている。これはアルカリ性溶液槽21にはアルカリ性溶液を、酸性溶液槽22には酸性溶液をそれぞれ貯留した際には、pH電極38によ

て、各々の送液量を調整しながら、スラリーを所定のpHに保持するよう構成されたpH保持手段となるものである。また、処理装置10には、酸素酸塩の溶液を調整槽13内に投入する投入手段が設けられている。これは、酸素酸塩が貯留される薬液槽20を設け、ポンプ15によって調整槽13内に送液可能に配管が接続されているものである。

【0027】12は紫外線照射槽であり、密閉された本体25内に配管23と紫外線照射手段である紫外線ランプ24が上下方向に延設されているものである。本体25は内部が空洞の、直方体状でも円柱状でも良い。紫外線ランプ24としては、特に波長が300～587nmの紫外線を照射可能な封入水銀圧の高い高圧紫外線ランプが、短時間で大量のダイオキシン類を処理することができ好適である。しかし波長が285nm以下の紫外線を照射する低圧紫外線ランプは、処理能力は高圧紫外線ランプよりも劣るが、ランプ寿命が長いので処理の規模等を考慮して高圧、低圧のどちらかに選択されるとよい。

【0028】配管23は、その底部23aと上部23bで1本化されているが、途中、複数本に分岐し、分岐した配管23c同士の間には複数の紫外線ランプ24が配設されている。その状態を図2の紫外線照射槽12の断面図に示す。5本に分岐された配管23cの間に紫外線ランプ24が4本配置されている。配管23は、石英管、ガラス管あるいはフッ素樹脂管から成り、分岐された配管23cのそれぞれは、内径が20～30mmに形成されている。また攪拌手段として、分岐された配管23c内には300～500mm毎に攪拌板が設けられ、底部23aには、超音波発振器29が配設されている。図2においては、配管23を5本に分岐させ、紫外線ランプ24を4本配設させたが、もちろんこれら本数に限定されるものではない。

【0029】このような構成からなる紫外線照射槽12は、配管の底部23aにおいて調整槽13とポンプ18を介して配管で接続され、さらに上部23bは、三方弁26を介して配管27、28につながっている。配管27は配管23を通過したスラリーが再び調整槽13内に投入されて循環するよう調整槽13に送液可能に構成され、配管28は処理され無害化されたスラリーが処理装置10外方に排出されるよう配設されている。このように配管27、ポンプ18、三方弁26等から成る循環手段によって、スラリーは調整槽13と紫外線照射槽12との間で循環可能に構成されている。

【0030】次に上記構成の処理装置10を用いた場合のダイオキシン類含有固形部の処理方法について述べる。調整槽13内にダイオキシン類を含有する固形物と水とを投入して（あるいは洗煙廃水等、廃水の場合はそのままの状態でも可能。）スラリーにし、薬液槽20内の酸素酸塩の溶液を、ポンプ15を作動させることによ

って加える。そして、調整槽13内のスラリー37が、所定のpHに保持されるよう、アルカリ性溶液、酸性溶液のいずれかを選択的に、その投入量をpH電極38によって調整しながら加える。この際、調整槽13内に設けられた攪拌機14によって、スラリー37が常時混合攪拌され、調整槽13底部での固形物の沈殿を防止し、上記の溶液と充分に混合させることができる。

【0031】こうして酸素酸塩の溶液を加えられた後、アルカリ性溶液あるいは酸性溶液を加えられて混合攪拌されたスラリー37は、ポンプ18によって紫外線照射槽12内の配管底部23aに流入される。流入したスラリー37はさらに分岐した配管23cの上方へと送られ、上部23bへと移送される。この際、配管23の長手方向にわたって配設された紫外線ランプ24が、スラリー37に紫外線を照射する。そして配管23内には超音波発振器29と攪拌板が配設されているので、スラリーが攪拌混合されて底部23aに沈着することがなく、紫外線ランプ24による紫外線をスラリーに一樣に照射することができ、ダイオキシン類の分解反応が好適に行なわれ得る。

【0032】この状態で三方弁26を切り換えて配管27と配管23がつながるようにすると、調整槽13内と紫外線照射槽12内でスラリー37を循環させることができ、スラリー37に設定時間の間、充分に紫外線を照射することができる。こうして紫外線照射され、無害化されたスラリーは、三方弁26を配管23から配管28へつながるように切り換えることで処理装置10外方へと排出される。また、連続して第2回目の紫外線照射を行う際には、まず紫外線照射槽12内のスラリーを一旦調整槽13内に集め、スラリーを第1回目の紫外線照射時とは異なるアルカリ性あるいは酸性のpHに保持する。そして先程と同様の操作により、スラリーを循環させながら紫外線を照射させることで第2回目の紫外線照射を行なうことができる。

【0033】次に、図3を用いてその他の実施形態について説明する。処理装置11も前述の処理装置10と同様バッチ式であって、調整槽13、攪拌機14、投入手段、及びpH保持手段が配設されていることは前述の処理装置10と同様である。36は紫外線照射槽であり、紫外線ランプ24、溝状に形成される樋31が配設され、調整槽13から流出するスラリー37が樋31の溝を流れ、その先端の下方に配設された貯留槽30内に溢れ出て貯留されるよう構成されている。紫外線ランプ24としては前述した処理装置10と同様の紫外線ランプが用いられる。

【0034】樋31は図4に示されるよう、その溝を流れるスラリーが水深50～70mmになるよう形成され、その底部には攪拌手段としての超音波発振器29が、樋31の長手方向にわたって設けられている。ここで水深70mmとは、含有固形物が5%のスラリーに対

して紫外線が到達可能な最大深さである。そして貯留槽30側の樋31の先端には高さ40mm程度の溢流壁35が設けられ、溢れ出たスラリーが貯留槽30に貯留される。紫外線ランプ24は、樋31を流れるスラリーに紫外線を照射可能に、樋31の上方で樋31の延設される長手方向にわたって配設されている。

【0035】また、処理装置11において、貯留槽30と三方弁26を接続する配管32の中途にはポンプ19が設けられている。また、三方弁26からは配管33、34が接続されており、配管33は、その内部を流れるスラリー37を調整槽13内に投入可能に設けられ、配管34はスラリーを処理装置11外方へ排出可能に構成されている。このような構成を採ることによって循環手段を形成し、スラリーは調整槽13と紫外線照射槽36との間で循環可能に形成されている。

【0036】次に上記構成の処理装置11によるダイオキシン類含有固形物の処理方法について述べる。前記処理装置10と同様に、調整槽13内にダイオキシン類含有固形物と水とを投入してスラリーとし、攪拌機14によって混合攪拌しながら酸素酸塩の溶液を加える。さらにpH保持手段によって所定のpHに保持するよう、アルカリ性溶液あるいは酸性溶液を加える。

【0037】調整槽13内のスラリー37は、溢れ出た樋31へと流入し通過して、貯留槽30内へと貯留されるが、樋31を流れる際には、上方に設けられた紫外線ランプ24によって紫外線が照射され、ダイオキシン類の分解反応が成される。このとき、樋31の底部に設けられた超音波発振器29がスラリー37を混合攪拌するので、スラリーの沈着が防止されると共に、スラリー37への紫外線の均一な照射を可能とする。

【0038】貯留槽30内に貯留されたスラリー37は、ポンプ19によって配管32内を流れる。そして三方弁26が配管32と配管33を接続するよう切り換えられると、再びスラリー37は調整槽13内へと流入し、調整槽13と貯留槽30の間を循環することになる。スラリー37は所定時間循環する間に紫外線を何回か照射されることとなり、ダイオキシン類の分解反応を十分に行うことができる。無害化されたスラリーは、配管34と配管32がつながるよう三方弁26を切り換えることで処理装置11の外方へと排出される。

*40 【表1】

ダイオキシン類の種類	未処理のスラリー	実施例1 KMnO ₄ 低圧ランプ	実施例2 K ₂ MoO ₄ 高圧ランプ	実施例3 K ₂ S ₂ O ₈ 高圧ランプ
ポリクロロジベンゾ-パラジオキシン(ng/l)	1990	1170	475	413
ポリクロロジベンゾフラン(ng/l)	1690	1138	547	525
ダイオキシン類総量(ng/l)	3680	2308	1022	938
ダイオキシン類除去率(%)	—	38	72	75

表1のダイオキシン類除去率とは、次の式で示される。

$$\frac{(\text{未処理の総量} - \text{処理後の総量}) \times 100}{\text{未処理の総量}} (\%)$$

未処理の総量・・・未処理の試料に含まれるダイオキシン類の総量

*【0039】また、前述の処理装置10と同様、連続して第2回目の紫外線照射を行う際には、まず紫外線照射槽36内のスラリーを一旦調整槽13内に集め、スラリーを第1回目とは反対のアルカリ性あるいは酸性のpHに保持する。そして先程と同様の操作によりスラリーを循環させながら紫外線を照射することで第2回目の紫外線照射を行うことができる。この処理装置11の場合、紫外線の漏れを防止するため、紫外線ランプ24と樋31を含んだ紫外線照射槽36全体を密閉しても良いし、さらにスラリーによる周囲への汚染を防ぐために、樋31上部に石英板あるいは薄いフッ素樹脂膜の蓋部を設け、その蓋部上方に紫外線ランプ24を照射可能に設けても良い。

【0040】

【実施例】以下、本発明について実施例を5つ挙げ、さらに詳細に説明する。未処理の試料として下記のダイオキシン類含有固形物のスラリーを準備し、実施例1、2および3それぞれの方法で処理したスラリーの、ガスマスの公定法による分析結果を表1に示す。

【0041】（未処理の試料）ダイオキシン類を含む煤塵を水に添加して含有固形物が5%のスラリーとした。（実施例1）前述の未処理の試料に、0.05molの過マンガン酸カリウムの溶液を加え、超音波によって攪拌しながら苛性ソーダ溶液を加えてpH9のアルカリ性にした。さらに超音波でスラリーを攪拌しつつ、60分低圧紫外線ランプによる紫外線を照射し、次に硫酸を加えてpH3の酸性に調整して引き続き攪拌しながら紫外線を60分照射した。

【0042】（実施例2）未処理の試料に、0.05molのモリブデン酸カリウムの溶液を加え、超音波によって混合攪拌しながら苛性ソーダ溶液を加えてpH9のアルカリ性に調整した。さらに超音波によってスラリーを攪拌しつつ、30分高圧紫外線ランプによる紫外線を照射し、次いで硫酸を加えてpH3の酸性にして、引き続き攪拌しながら紫外線を30分照射した。

【0043】（実施例3）実施例2において、モリブデン酸カリウムの溶液に換えて、過硫酸塩の溶液を0.05mol加えた。その他は実施例2と同様に処理を行った。

処理後の総量・・・実施例それぞれの方法で処理した後の試料に含まれるダイオキシン類の総量

表1からわかるように、実施例2、3のように高圧ランプを用いると、第1回目と第2回目の紫外線照射時間の合計が1時間という短い時間内であっても、70%台という高いダイオキシン類除去率を実現することができ、比較例としてダイオキシン類を含有する固形物に、直接紫外線を照射する方法を試みたが、照射時間2時間ではダイオキシン類の総量に減少は認められなかった。

【0044】（実施例4）前述の未処理の試料と同様、ダイオキシン類を含有する固形物を水に添加してスラリーとし試料を準備した。この試料1リットルに対し0. *

本分析における検出限界値

ノンオルト体3, 3', 4, 4' -TeCB 30pg/l

ノンオルト体3, 3', 4, 4', 5-PeCB 10pg/l

ノンオルト体3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB 8pg/l

この結果から、スラリーをアルカリ性、酸性の両方、順に保持しながら紫外線照射することにより合計2時間という短い時間であっても100%近くのコブラナーPCBが分解できることがわかる。

※20

ダイオキシンの種類	処理前		処理後		除去率(%)
	濃度 (ng/l)	TEQ換算値 (ng-TEQ/l)	濃度 (ng/l)	TEQ換算値 (ng-TEQ/l)	
ポリクロロベンゾ-パラ-ジオキシン	10000	280	42	0.41	99
ポリクロロジベンゾフラン	5200	210	20	0.36	98
合計	15000	490	62	0.77	98

実施例4の結果から、スラリーに過マンガン酸カリウムを加えてアルカリ性、酸性と順にpHを保持しながら高圧紫外線ランプを用いて合計2時間紫外線を照射することにより、100%近くのコブラナーPCBを含めたダイオキシン類が分解除去可能なことがわかる。

【0047】（実施例5）焼却炉のスクラバー廃液に含まれている煤塵をデカンテーションで除去し、スラリーとしたもの（透明度5）を試料とした。試料に0.5mmol/lの過マンガン酸カリウムを加え、さらに酸性溶液、アルカリ性溶液を加えてpHを3としたものと9★

* 8mmolの割合で過マンガン酸カリウムを加え、苛性ソーダ溶液を加えてpHを9に調整した。そして超音波によって混合攪拌しながらスラリーに高圧紫外線ランプによる紫外線を1時間照射し、ついで硫酸を加えてpHを3に調整した。さらに混合攪拌しながら紫外線を1時間照射した。処理されたスラリーから7リットル採取し、液中の固形物を含めて分析したところ次のようになった。

【0045】コブラナーPCBについては、初期濃度710ng/l(12ng-TEQ/l)であったが、処理後は、以下に示すコブラナーPCBは検出下限値を示し、他のコブラナーPCBについては不検出であった。

※【0046】また、コブラナーPCB以外のダイオキシン類の処理結果を表2に示す。

【表2】

★としたものをそれぞれ用意した。そして各々超音波によって混合攪拌しながら高圧水銀ランプによって紫外線を照射した。pH3に調整したものについては20分照射したものと60分照射したもののダイオキシンの残存率を調べ、一方、pH9に調整したものについては10分照射したものと60分照射したものの残存率を測定した。その結果を表3に示す。

【0048】

【表3】

ダイオキシンの種類	ダイオキシン類の残存率(%)				
	処理pH	pH3		pH9	
	照射時間(分)	20	60	10	60
ポリクロロベンゾ-パラ-ジオキシン	4~6塩素体	0	0	120	0
	7塩素体	29	0	44	0
	8塩素体	54	0.78	92	0
ポリクロロジベンゾフラン	4~6塩素体	110	0	0	0
	7塩素体	11	0	120	1.7
	8塩素体	15	0	81	0

ここでダイオキシン類残存率とは次の式で表される。

処理後のダイオキシン量×100/処理前のダイオキシン量 (%)

表3の結果からpH9のアルカリ性にした場合は、ポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン、ポリクロロジベンゾフラン共に脱塩素反応により、低塩素化し、特に7塩素体ジベンゾフランは8塩素体から脱塩素して生成するものが加わり、処理に時間がかかる。また酸性にした場合には、ポリクロロジベンゾフランはヒドロキシラジカ

ルによる分解反応の他、脱塩素反応が生じポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシンより早く処理され、ポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシンは高塩素体ジベンゾ-パラ-ジオキシンが残る。さらに、一般廃棄物の焼却炉で生成したダイオキシン類含有固形物は、高塩素体ジベンゾ-パラ-ジオキシンや高塩素体ジベンゾフランの含有

15

量が少ないので、酸性、アルカリ性のどちらか一方の条件のみでも処理可能であることを示している。

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、従来無害化が困難であったダイオキシン類を含有した固形物及びこれら固形物を含む汚水の、ダイオキシン類の分解除去が短時間で、かつ高い除去率で実現することができる。また、処理方法並びに処理装置は簡便なものであるため、維持管理が容易なうえにランニングコストを低く押えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る処理装置を説明する概略図である。

【図2】図1の紫外線照射槽を示す断面図である。

【図3】本発明に係る処理装置の他の実施の形態を示す概略図である。

【図4】図3の紫外線照射槽を示す概略図である。

【符号の説明】

10、11 処理装置

*

* 12、36 紫外線照射槽

13 調整槽

14 攪拌機

15、16、17、18、19 ポンプ

20 薬液槽

21 アルカリ性溶液槽

22 酸性溶液槽

23、27、28、32、33、34 配管

24 紫外線ランプ

10 25 紫外線照射槽本体

26 三方弁

29 超音波発振器

30 貯留槽

31 樋

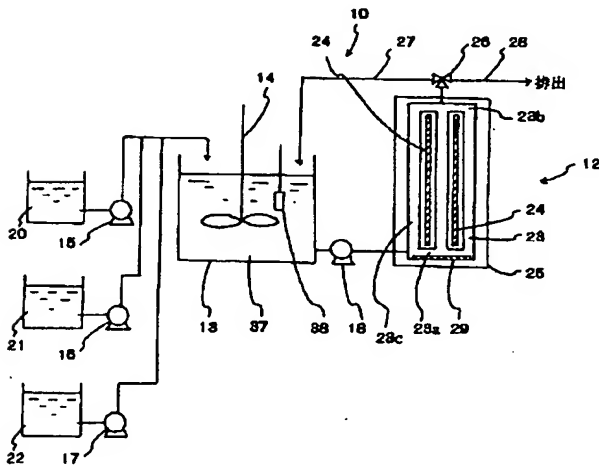
35 溢流壁

38 pH電極

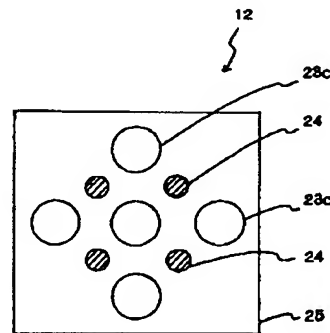
37 スラリー

16

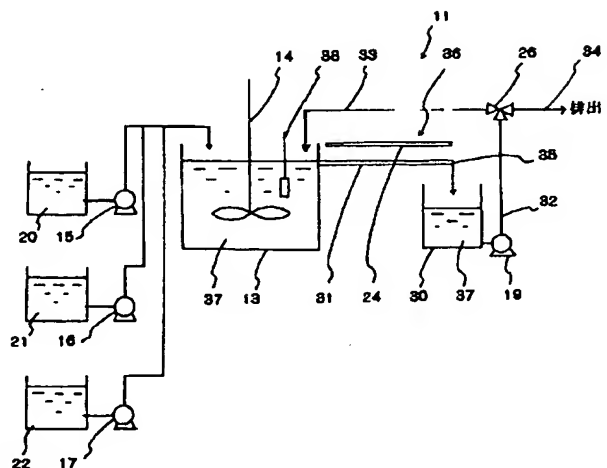
【図1】



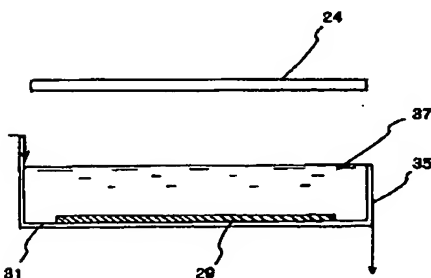
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 0 9 C 1/02

C 0 7 D 319/24

4 H 0 0 6

1/04

B 0 9 B 3/00

3 0 4 G

1/08

Z A B

C 0 2 F 1/32

3 0 4 K

1/72

5/00

N

C 0 7 B 37/06

S

// C 0 7 D 319/24

(72)発明者 安井 幸平

F ターム(参考) 2E191 BA12 BB01 BC01 BD17

長野県長野市丹波島1丁目1番12号 ミヤ

4D004 AA36 AA37 AA41 AB07 CA15

マ株式会社内

CA35 CA43 CA47 CB05 CB21

CB27 CB44 CC09 CC12 DA02

DA20

4D037 AA15 AB14 BA18 BB04 BB09

CA01 CA11 CA14

4D050 AA13 AB19 BB11 BB13 BC09

BD03 BD06 BD08

4G075 AA27 AA35 AA37 BA05 BB04

CA23 CA33 CA57 DA02 EB01

EC11 FB06 FB12 FC04

4H006 AA02 AC13 BA95 BD20 BD81

BE33 BE90